

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.6.018

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

**Влияние природы и транспортных свойств компонентов на
электроповерхностный перенос через эвтектические интерфейсы**

$\text{Me}\text{ЭO}_4|\text{ЭO}_3$ (Me = Ca, Sr, Ba; Э = Mo, W)

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№1.2.2.3/48

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

А.Я. Нейман

Научный руководитель

(подпись, дата)

А.Я. Нейман

Исполнитель

(подпись, дата)

Е.А. Котенёва

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

Работа содержит 31 страницу, 4 таблицы, 31 рисунок, 6 библиографических ссылок.

1. ФИО автора (ов):

Котенёва Елена Алефтиновна, Астапова Д.В., Филиппова А.Д.

Kotenyova Elena Aleftinovna, Astapova D.V., Filippova A.D.

2. Аннотация:

Актуальной проблемой современной химии твердого тела является формирование и обоснование фундаментальных представлений о межфазных процессах в твердофазных сложнооксидных материалах микро- и нанокompозитной морфологии, поскольку надежно установлено, что величина и характер проводимости композитов формируются именно в интерфейсной зоне.

В данном проекте предполагалось получить принципиальные фундаментальные сведения о влиянии природы и транспортных свойств компонентов на электроповерхностный перенос через эвтектические интерфейсы. Данная проблема практически не исследована. Работами сотрудников КНХ УрФУ было установлено, что интересные и сложные по механизму процессы сопровождают электроповерхностный перенос через интерфейсы типа «вольфрамат | WO_3 ». По ряду параметров, наиболее близкими к ним являются эвтектические интерфейсы «молибдат | MoO_3 ».

Вследствие ряда принципиальных различий в природе и энергии связей Mo-O и W-O и транспортных свойств WO_3 и MoO_3 , на первом этапе работ, были детально изучены транспортные свойства MoO_3 и MeMoO_4 . Природа ионных носителей в MeMoO_4 была впервые детализирована с помощью метода Тубандта.

Эксперименты по твердофазной электроповерхностной миграции проводились в ячейках типа $\text{Pt}|\text{MoO}_3|\text{MeMoO}_4|\text{MoO}_3|\text{Pt}$. Показано, что MoO_3 переносится на внутреннюю поверхность керамики MeMoO_4 .

Formation and basing of fundamental submissions about interphase processes in solid complex oxide materials with micro- and nano morphology is one of the most actual problem of the modern Solid State Chemistry, because it's reliably established that conductivity magnitude and character are forming namely in interface zone.

It was supposed to obtain basic data about the effect of nature and transport properties of components on electrosurface transfer across the eutectic interfaces.

The given problem is not investigated in practice. It was determined in works of corroborators of UrFU inorganic chemistry department that interesting processes with the complex mechanism are accompanying the electrosurface transfer across interfaces of

“tungstate|WO₃” type. The most relative to these systems are interfaces of “molybdate|MoO₃” type. The investigations of the last are initiated in PhD work of the given author project.

On the first stage of work the transport properties of MoO₃ and MeMoO₄ were thoroughly studied owing to a number of differences of Mo-O and W-O chemical bonds and WO₃ and MoO₃ transport properties. The nature of ionic charge carriers in MeMoO₄ was determined at the first time.

3. *Ключевые слова:* молибдат, вольфрамат, твердофазное растекание, электроповерхностный перенос, неавтономная фаза, метод Тубандта

Tungstate, molybdate, solid state spreading, electrosurface transfer, nonautonomous phase, Tubandt method

4. *Тема отчета:*

Влияние природы и транспортных свойств компонентов на электроповерхностный перенос через эвтектические интерфейсы MeЭO₄|ЭO₃ (Me = Ca, Sr, Ba; Э = Mo, W)

The theme of report:

Effect of the nature and transport properties of components on electrosurface transfer across eutectic type interfaces MeЭO₄|ЭO₃ (Me = Ca, Sr, Ba; Э = Mo, W)

СОДЕРЖАНИЕ

Обозначения и сокращения	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. Научные предпосылки	8
2. Экспериментальные методы	9
Методика измерения электропроводности	9
Изучение влияния $p(\text{O}_2)$ на электропроводность	10
Методика опытов по контактному отжигу	10
Методика определения летучести компонентов	11
3. Результаты и обсуждения	12
3.1 Определение летучести компонентов исследуемой системы	12
3.2 Измерение электропроводимости	13
3.3 Зависимость проводимости от парциального давления кислорода	16
3.4 Изучение природы ионного переноса MeMoO_4 по методу Тубандта	18
3.5 Самопроизвольные процессы в системе $\text{MeMoO}_4 \text{MoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	22
Система $\text{CaMoO}_4 \text{MoO}_3$	22
Система $\text{SrMoO}_4 \text{MoO}_3$	25
Система $\text{BaMoO}_4 \text{MoO}_3$	25
3.6 Электроповерхностный перенос	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	30
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	31

Обозначения и сокращения

Σt_i – сумма ионных чисел переноса

σ – электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

T – температура, $^{\circ}\text{C}$

R – электрическое сопротивление; Ом

ℓ – длина образца; см

S – площадь поперечного сечения; см^2

I – ток, mA

U – напряжение, В

$p(\text{O}_2)$ – парциальное давление кислорода, атм

E_a – эффективная энергия активации, эВ

Q – количество пропущенного электричества, Кл

ЭПП – электроповерхностный перенос

НА – неавтономная фаза

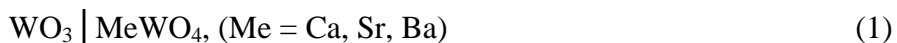
РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Межфазный перенос заряда и массы по границам играет важную роль при получении и эксплуатации изделий из разнообразных неорганических материалов, поскольку их большинство представляют собой системы с развитой внутренней поверхностью (керамика, поликристаллические пленки, композиты). Тем не менее, процессы межфазного переноса остаются интересной, но малоизученной областью физикохимии поверхности. В связи с этим, большое внимание уделяется исследованию поверхностных процессов на межфазной границе твердое/твердое.

Ранее на кафедре неорганической химии УрФУ было установлено, что наиболее необычные и недостаточно понятные по механизму процессы происходят на интерфейсах типа «вольфрамат | WO_3 ». Комплексом методов было показано, что при наложении электрического поля на эвтектических интерфейсах



происходит неэквивалентное взаимопроникновение компонентов WO_3 и MeWO_4 . Были получены данные, подтверждающие реальность образования неавтономной фазы MeW-s , обладающей высокой ионной проводимостью и скоростью диффузии, и ее ключевую роль в природе и механизме процессов на гетерофазном интерфейсе $\text{WO}_3 \mid \text{MeWO}_4$. Реальное строение интерфейса можно изобразить схемой отображающей проникновение MeW-s в оба исходных брикета:



где $\begin{array}{c} \text{MeW-s} \\ \text{MeW-s} \end{array}$ - область занятая неавтономной интерфейсной фазой MeW-s .

Несмотря на очевидный прогресс в изучении и понимании механизма твердофазных электроповерхностных явлений, малоисследованным оставался важный вопрос – как природа и транспортные свойства компонентов влияют на характеристики электроповерхностного переноса (ЭПП). Поскольку ЭПП наиболее детально изучен для интерфейса



то представляется провести аналогичные эксперименты и исследования для интерфейса



и, далее перейти к интерфейсам с $\text{Me} = \text{Sr}$ и Ba . Отметим, что все MeWO_4 и MeMoO_4 изоструктурны и имеют тетрагональную структуру шеелита, а структуры WO_3 и MoO_3 генетически близки.

Однако, между (3) и (4) имеется ряд принципиальных отличий.

1. Поверхностная энергия $\text{MoO}_3 \approx$ в 1,5 раза ниже, чем WO_3 , а энергия связи Mo-O в 1,2 раза ниже, чем связи W-O, что является причиной гораздо большей поверхностной подвижности и летучести MoO_3 .
2. WO_3 – полупроводник n-типа с высокой проводимостью; проводимость MoO_3 на 2 порядка ниже, и, что самое важное – является смешанной с соизмеримыми вкладами кислородно-ионной и электронной проводимости. Уже это позволяет предположить разное поведение и разные свойства интерфейсов (3) и (4).
3. Величина проводимости керамики CaMoO_4 в широких пределах зависит от морфологии керамики и её состава, что связано с тем, что основной маршрут переноса заряда и массы проходит именно по межзеренным границам – интерфейсам. В тоже время хорошо известно, что состав поверхности зерен CaMoO_4 зависит от метода получения и температуры спекания. Если используется твердофазный синтез, то поверхность обогащена по содержанию MoO_3 .

Отсюда следует, что непосредственно опытам по ЭПП в (4), должно предшествовать тщательное изучение величины и характера проводимости керамики MoO_3 и CaMoO_4 .

Целью данной работы являлось: исследовать влияние природы и транспортных свойств компонентов на электроповерхностный перенос через эвтектические интерфейсы $\text{Me}\text{ЭO}_4|\text{ЭO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$).

В рамках поставленной цели были определены следующие задачи:

- синтез керамических образцов MeMoO_4 и MoO_3 ;
- тщательное изучение морфологии образцов, их проводимости (включая изучение общей электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода), природы ионных носителей заряда.
- изучение спонтанного и индуцированного полем твердофазного растекания в системах $\text{MeMoO}_4\text{-MoO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

1. Научные предпосылки

Исторически сложилось так, что в 70-е годы проводились достаточно интенсивные исследования транспортных свойств и реакционной диффузии при синтезе MeMoO_4 в связи с их перспективами для изготовления лазерных кристаллов с низким порогом накачки. Было показано, что MeMoO_4 обладают существенным вкладом ионного переноса, величина которого, как и значение общей проводимости, чрезвычайно чувствительны к керамической структуре данных объектов. Дальнейшие исследования природы ионных носителей не проводились. Но из комплекса косвенных данных пришли к выводу, что основным ионным носителем являются ионы кислорода. Измерения коэффициента самодиффузии методом радиоактивных индикаторов проведенные в БелГУ и УрГУ и привели к достаточно удивительному результату: проводимость (коэффициент диффузии) Mo оказался как минимум на порядок выше коэффициента самодиффузии Me. Неожиданность этого результата вытекает из оценки соотношения энергии и характера связи в структурах данных объектов, которые по классификации Полинга-Эванса являются фазами гетеродесмического солеподобного строения – огромное различие в энергии и ионности связей $\text{Me}^{2+}\text{-O}$ по сравнению со связью $\text{Mo}^{6+}\text{-O}$: $E_{\text{Mo-O}} \gg E_{\text{Me-O}}$ при этом связь Mo-O в 3 раза более ковалентна, чем связь Me-O.

В последующие годы гораздо больше внимания было уделено изучению транспортных свойств базового структурного объекта – CaWO_4 , в котором гетеродесмичность строения выражена еще более резко. Наиболее примечательным результатом, полученным в 2009 году, оказалось обнаружение бианионного характера ионной проводимости в CaWO_4 .

2. Экспериментальные методы

Образцы для исследования.

В работе использовали порошки MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) синтезированные по стандартной керамической технологии путем отжига смеси MoO_3 (“ос.ч.” 11-2), MeCO_3 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) стехиометрического состава при ступенчатом повышении температуры в три стадии: 300°C - 5 часов; 500°C - 8 часов; 800°C - 24 часа. После каждой стадии термообработки порошки перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Окончательное спекание прессованного поликристаллического образца проводили при 900°C - 6 часов. Согласно данным РФА порошки после синтеза были однофазными. Брикетирование MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и MoO_3 проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме. Диски (10×2 мм) спекали 6 часов при 900°C , MoO_3 – 3 часа при 600°C , затем шлифовали на алмазной планшайбе до получения плоскопараллельных поверхностей. Относительную плотность брикетов определяли, исходя из их массы и геометрических размеров. Для дисков MeMoO_4 относительная плотность составила $\approx 80\%$. Далее, в торцы дисков вжигали дисперсные Pt – электроды (900°C , 4 ч). Взвешивание дисков проводили совместно с контактными Pt-пластинками до и после отжига на аналитических весах BL60S «Sartorius» с точностью до 0,0001г.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении с шагом $2\Theta = 0,05$, со скоростью одна точка в секунду. Расшифровку дифрактограмм проводили по таблицам ASTM. Погрешность определения – 5% отн.

Методика измерения электропроводности

Измерение электропроводности проводили двухконтактным методом с помощью моста переменного тока Е7-22 на частоте $f = 1$ кГц. Снятие температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения. Скорость съемки температурной зависимости составляла $3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Расчет электропроводности проводили по формуле:

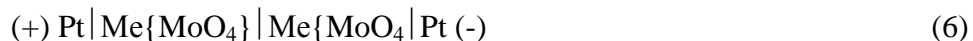
$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (5)$$

где σ – электрическая проводимость, R – электрическое сопротивление; l – толщина образца; S – площадь поперечного сечения образца (для цилиндрического образца равна

πr^2 , где r – радиус образца). Погрешность определения для конкретного образца не более 5%.

Методика опытов по Тубандту

Подготовленные образцы собирали в 2-х ячейку



где Pt-электроды использовались в виде пластинок.

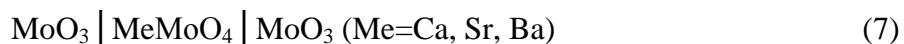
Опыты проводились при температуре 720⁰С. Через ячейки было пропущено различное количество электричества ($Q \leq 170$ Кл). Вся система помещалась в холодную печь, и разогревалась до необходимой температуры, после чего на ячейки подавали напряжение $U = \text{const} = 300$ В. Типичные значения тока через ячейку составили 0,1...0,2 мА. Продолжительность опытов достигала 48 часов и определялась прохождением через ячейку требуемого количества электричества. По окончании опыта ячейки охлаждали, разбирали и определяли изменение массы секций и фазовый состав приэлектродных слоев.

Изучение влияния $p(\text{O}_2)$ на электропроводность

Для изучения влияния $p(\text{O}_2)$ на проводимость использовали установку, позволяющую проводить измерения при заданном парциальном давлении кислорода в интервале температур 500 - 900 ⁰С. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика $p(\text{O}_2)$, изготовленных из твёрдого электролита на основе стабилизированной ZrO_2 .

Методика опытов по контактному отжигу

Для изучения спонтанных процессов на межфазной границе были проведены контактные отжики брикетов MoO_3 , MeMoO_4 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в ячейке:



в интервале температур 550...600 ⁰С., которая использовалась далее и для изучения влияния внешней поляризации на электроповерхностный перенос, с той лишь разницей, что на систему во время проведения отжигов не подавали постоянное электрическое поле. Время отжигов составляло от 1 до 48 часов.

Электронно-микроскопические SEM исследования провели на сканирующем электронном микроскопе для исследования морфологии, химических и структурных свойств материалов нанометровым пространственным разрешением. AURIGA CrossBeam, Carl Zeiss NTS, Германия.

Методика опытов электроповерхностной миграции

Экспериментальные данные по стимулированной полем миграции получены с помощью симметричной электрохимической ячейки



при температуре 620 °С.

Подготовленную к эксперименту систему помещали в предварительно разогретую печь. Температура в печи в процессе отжига поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью регулятора «ТР Варта ТП-403» и термопары ТПП. Время выхода на изотермический режим не превышало 5-10 минут. После этого на систему подавалось постоянное напряжение от источника питания Б5-49, и было пропущено различное количество электричества ($Q=10\ldots 27$ Кл). Контроль за развитием процесса осуществляли взвешиванием контактирующих брикетов (Δm). Взвешивание проводили до и после отжига на аналитических весах Sartorius с точностью до 0.0001г.

Методика определения летучести компонентов

Для определения летучести компонентов исследуемой системы провели отжиги брикетированных образцов в алуновых лодочках. Образцы установим таким образом, чтобы площадь соприкосновения с лодочкой была минимальной. Отжиги проводились от 5 до 24 часов при температурах 550 и 650 °С для MoO_3 , при 700°С для MeMoO_4 . Изменение масс образцов после опытов контролировали весовым методом.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Определение летучести компонентов исследуемой системы

Исследование летучести компонентов было необходимо для определения температуры опытов, при которой погрешность изменения масс брикетов за счет возгонки была бы минимальной. Поскольку данных о летучести исследуемых веществ на момент исследования в литературе нами найдено не было, исследованы были все компоненты системы $\text{MeMoO}_4 \mid \text{MoO}_3$.

Время отжигов MoO_3 составляло от 5 до 24 ч, температура опыта 550 и 650°C.

Время отжигов MeMoO_4 составляло 24 ч, температура опыта 700°C.

Полученные данные представлены на рисунках 1 и 2.

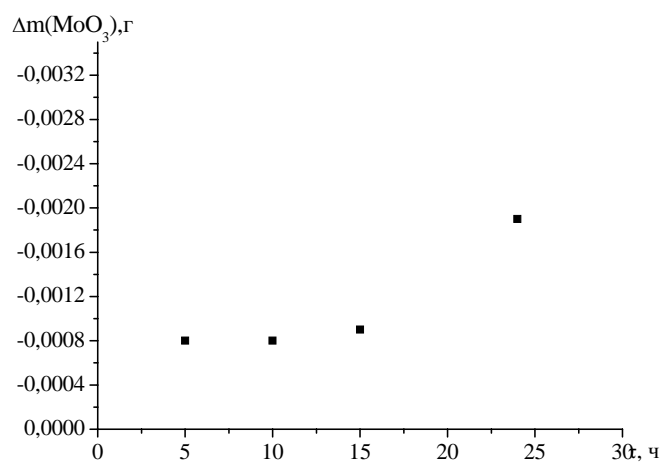


Рис.1 Зависимость потери массы брикета MoO_3 от времени отжига ($T = 550^\circ\text{C}$)

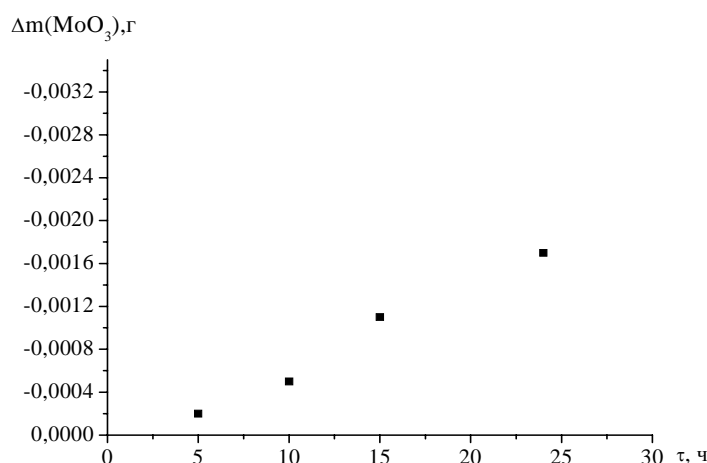


Рис.2 Зависимость потери массы брикета MoO_3 от времени отжига ($T = 650^\circ\text{C}$)

Как видно из рис. 1 и 2 MoO_3 начинает заметно терять массу, начиная с температуры 650°C при времени отжига 24 часа, что согласуется с литературными данными [1].

При 550⁰С MoO₃ сохраняет массу во временном интервале от 5 до 15 часов

В опытах с. MeMoO₄ (Me = Ca, Sr, Ba) при 700⁰С в течение 24 часов образцы изменяли свою массу незначительно.

Таким образом, для проведения контактных отжигов и опытов по ЭПП была выбрана температура 600⁰С для MeMoO₄ (Me = Ca, Sr) и 550⁰С для BaMoO₄.

3.2 Измерение электропроводимости

Для понимания процессов, происходящих на границе MeMoO₄|MoO₃ (Me = Ca, Sr, Ba) необходимо знать величину и характер проводимости используемых молибдатов.

В данной работе была установлена температурная зависимость проводимости для MoO₃ и MeMoO₄, где Me = Ca, Sr, Ba и рассчитана энергия активации.

Графики температурной зависимости проводимости для исследуемых соединений приведены на рисунках 3 – 6. Общий график температурной зависимости проводимости для исследуемых соединений изображен на рисунке 7.

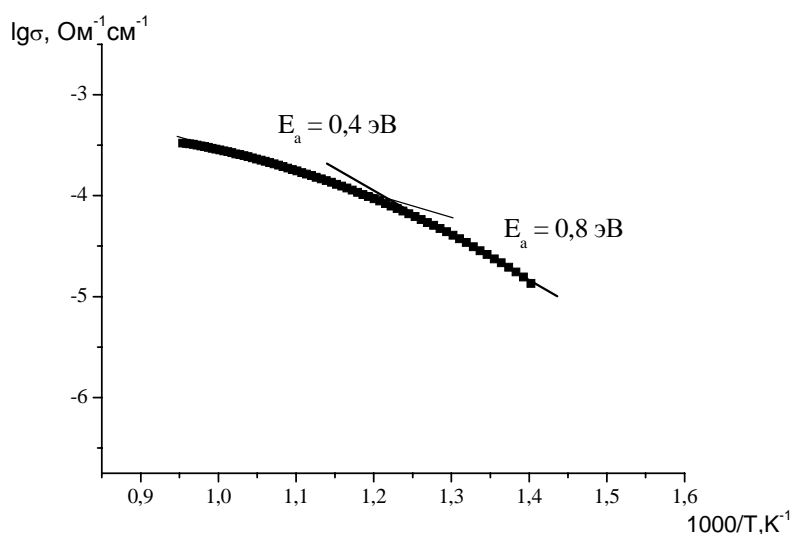


Рис. 3 Температурная зависимость проводимости CaMoO_4

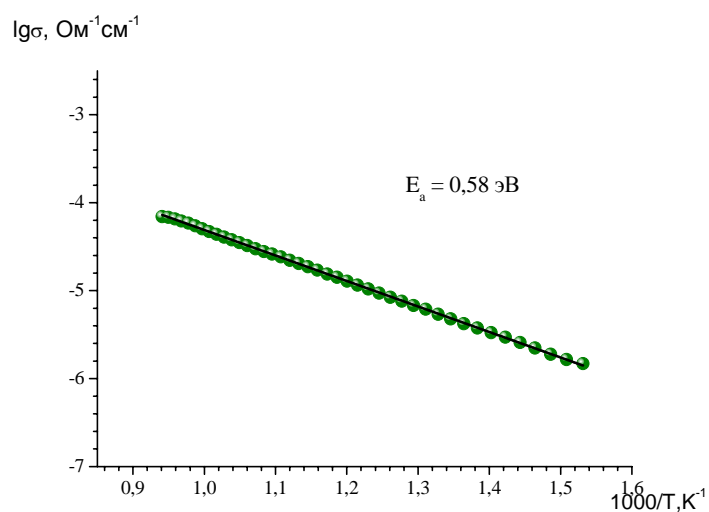


Рис. 4 Температурная зависимость проводимости SrMoO_4

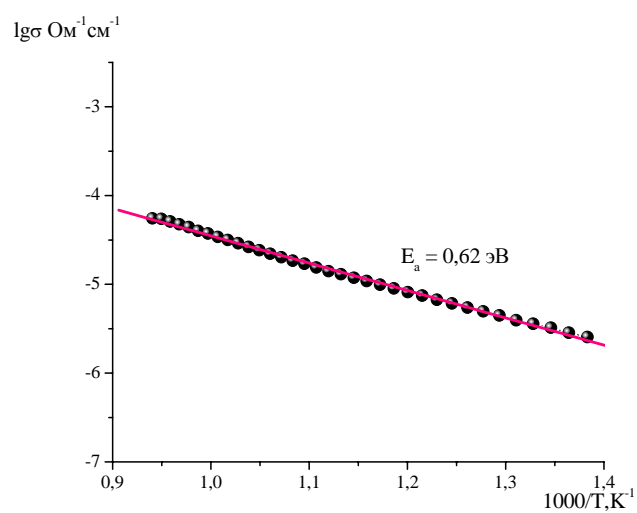


Рис.5 Температурная зависимость проводимости BaMoO_4

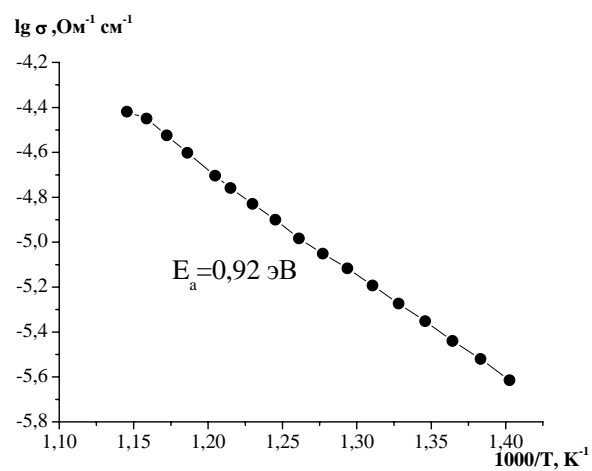


Рис.6 Температурная зависимость проводимости MoO_3

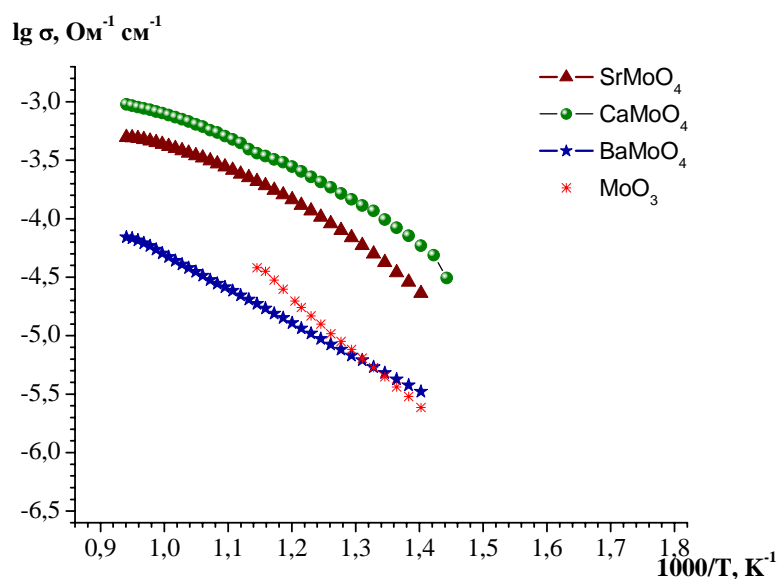


Рис. 7 Общий график температурной зависимости проводимости для исследуемых соединений

Для определения энергии активации проводимости данные обрабатывали по уравнению Аррениуса

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-E_a/RT), \quad (9)$$

где σ – величина проводимости, σ^0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – эффективная энергия активации (температурный коэффициент) проводимости, R – молярная газовая постоянная, T – температура в кельвинах.

Следует отметить, что в ходе повторных высокотемпературных измерений было обнаружено, что проводимость керамики CaMoO_4 и SrMoO_4 значительно уменьшается. Поскольку ранее было известно, что керамика MeMoO_4 является микрогетерогенной, поверхность зерен спонтанно обогащается по содержанию MoO_3 (методом РФА не фиксируется, т.к. изменение состава невелико). Этот феномен был интерпретирован как образование поверхностной неавтономной фазы MeMo-s . Согласно современным представлениям, именно особенности поведения вещества в неавтономном состоянии определяют основные функциональные свойства наноматериалов.

Здесь уместно напомнить основные отличительные черты неавтономных (терминология Пригожина и Дэхей) или поверхностных (по Ленгмюру, Шилову и Алесковскому) фаз:

- неавтономные фазы (НА) отсутствуют на равновесных диаграммах состояния;
- НА фазы устойчивы исключительно в контакте со всеми компонентами их образующими, удаление контакта с одним из них приводит к распаду НА;

- как правило НА устойчивы лишь в определенном интервале T и p_{O_2} ;
- НА-фазы не имеют границы раздела с подложкой, на которой они образовались, в силу чего они термодинамически устойчивее объемных фаз (не затрачивается энергия на образование границы раздела).

Изученная ранее фаза $MeMo_s$ имеет двустороннюю поверхностную активность и подвижность по отношению к обоим компонентам, благодаря чему $MeMo_s$ легко распространяется по поверхности зерен MoO_3 и $MeMoO_4$ (самопроизвольное диспергирования по механизму твердофазного растекания). $MeMo_s$ фазы, благодаря своей неупорядоченности обладают проводимостью гораздо более высокой, чем «чистая» поверхность $MeMoO_4$.

Для подтверждения данного предположения провели экспериментальные опыты по удалению избыточного MoO_3 , образующего НА-фазу. Эксперимент проводили в атмосферном тигле ($T = 1000^{\circ}C$, 48 ч.), в котором $MeMoO_4$ был окружен $MeCO_3$, но не имел с ним прямого контакта. Показано, что проводимость очищенного $MeMoO_4$ упала в 1,5 раза, а величина E_a изменилась не значительно. Результаты измерения проводимости с очищенной поверхности изображены на рисунке 8.

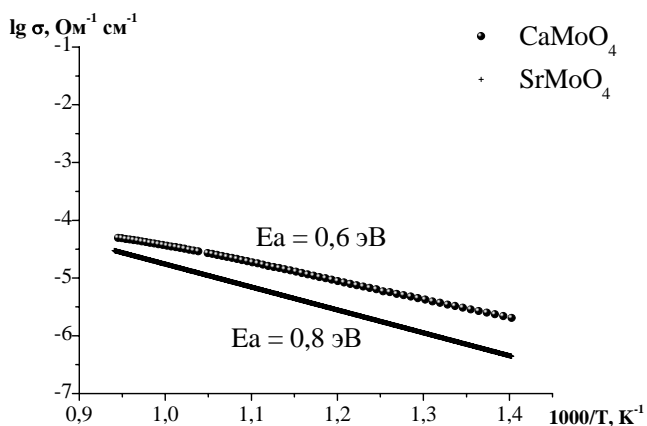


Рис.8 Температурная зависимость проводимости $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$ (очищенная поверхность)

3.3 Зависимость проводимости от парциального давления кислорода

Следующим этапом нашего исследования было изучение поведения наших объектов в широком диапазоне парциального давления кислорода.

Зависимости проводимости от активности кислорода в газовой фазе были получены с целью качественной оценки природы проводимости молибдатов 2+.

Данным методом была изучена проводимость и оценен характер проводимости для $CaMoO_4$.

Известно, что для оксидных фаз зависимости $\sigma(p_{O_2})$ можно описать соотношением

$$\sigma = K \cdot p_{O_2}^{\pm 1/m} \quad (10)$$

где показатель $\pm 1/m$ зависит от природы основных носителей тока, K – некоторая постоянная. Тип основных носителей определяется характером разупорядочения кристалла. Для смешанных ионно-электронных проводников с соизмеримыми вкладами ионной и электронной проводимости можно записать

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A \cdot p_{O_2}^{\pm 1/4} \quad (11)$$

Смысл этого соотношения следующий: в области доминирования ионных носителей $\sigma_{\text{ион}} \neq f(p_{O_2})$, а электронная составляющая меняется по закону $\sigma_{e,h} \sim p_{O_2}^{\pm 1/4}$ (знак “+” относится к дырочной составляющей, “–” к электронной). Используя данное соотношение определяют величины и доли каждого типа проводимости.

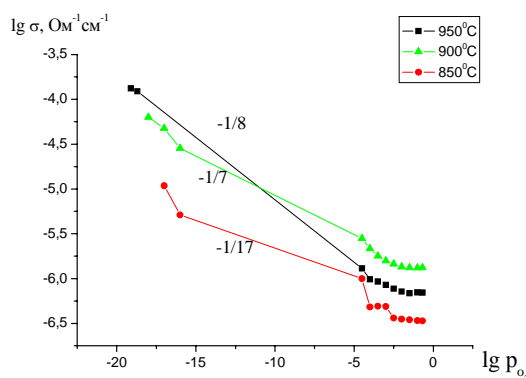


Рис.9 Зависимость проводимости от парциального давления кислорода для CaMoO_4

Как видно, на рис.9 значения показателя $1/m$ для молибдата кальция лежат в интервале от $-1/7$ до $-1/17$, что указывает на смешанную, но преимущественно электронную проводимость в интервале температур $950\text{--}850^\circ\text{C}$. Увеличение парциального давления кислорода в исследуемом интервале температур приводит к уменьшению электропроводности.

На рис. 10, 11 представлены данные работ [2, 3]. В данный момент нами ведутся измерения электропроводности MoO_3 от парциального давления кислорода.

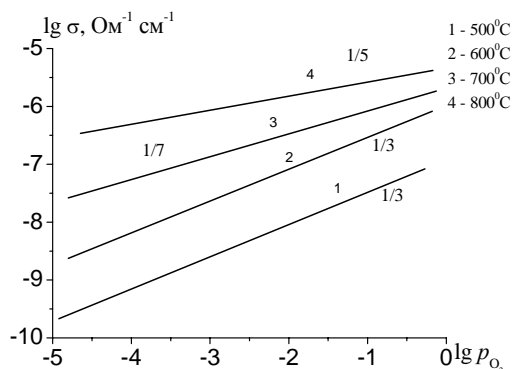


Рис.10 Зависимость проводимости от парциального давления кислорода для SrMoO_4

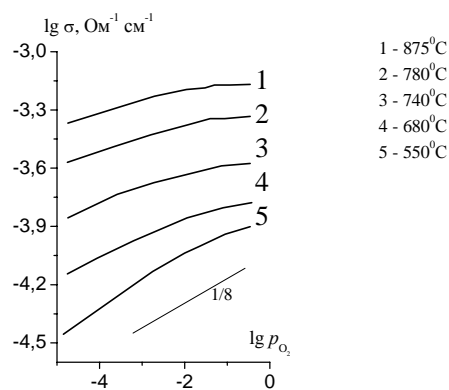
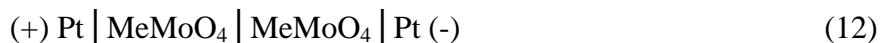


Рис.11 Зависимость проводимости от парциального давления кислорода для BaMoO_4

SrMoO_4 и BaMoO_4 в исследуемом интервале T и p_{O_2} является полупроводниками p – типа. Электропроводность SrMoO_4 и BaMoO_4 увеличивается с ростом парциального давления кислорода.

3.4 Изучение природы ионного переноса MeMoO_4 по методу Тубандта

Данный метод реализован в 2-х дисковых ячейках (12). До и после эксперимента брикеты взвешивались вместе с электродами.



В процессе экспериментов количество электричества, пропущенное через систему составляло $Q \leq 170 \text{ Кл}$. Опыты выполнены в потенциостатическом режиме ($U = \text{const}$) при температуре 720°C с напряжением на ячейке равным 300 В, с последующим контролем изменения массы. Во всех опытах наблюдали быстрое падение тока. Изменение силы тока от времени представлено на рисунках 12 – 14.

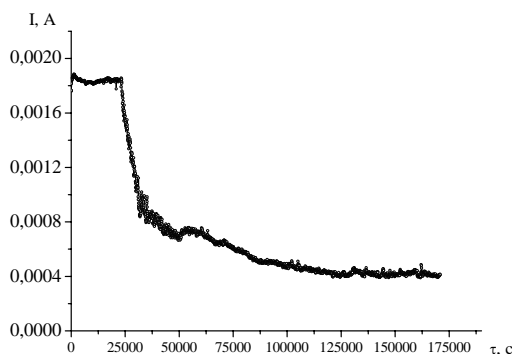
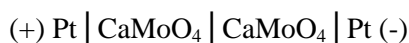


Рис. 12 График зависимости силы тока от времени для ячейки



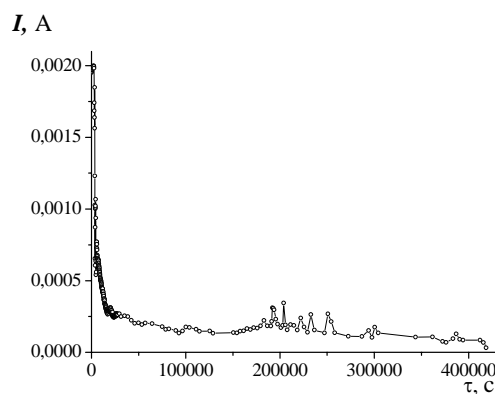


Рис. 13 График зависимости силы тока от времени для ячейки

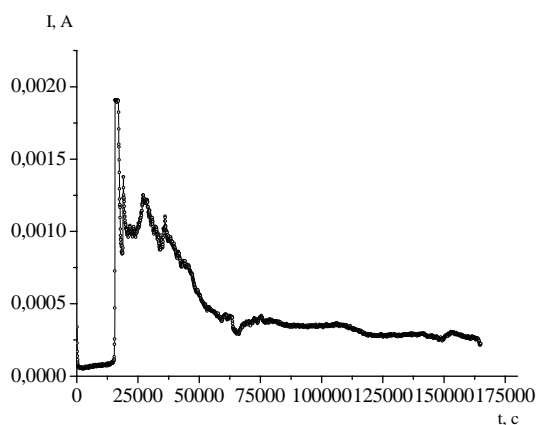
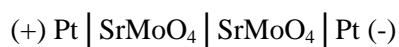
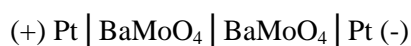


Рис. 14 График зависимости силы тока от времени для ячейки



Типичная зависимость изменения массы представлена на рисунках 15 - 17. Наиболее примечательный и воспроизводимый результат заключается в уменьшении массы анодной и увеличении массы катодной секции. Указанная закономерность радикально отличается от результатов по Тубандту с $\text{Me}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{WO}_4$. Уменьшение массы анодной секции в MeMoO_4 , в противоположность к MeWO_4 указывает на то, что один из ионных носителей заряда и массы имеет «+» знак.

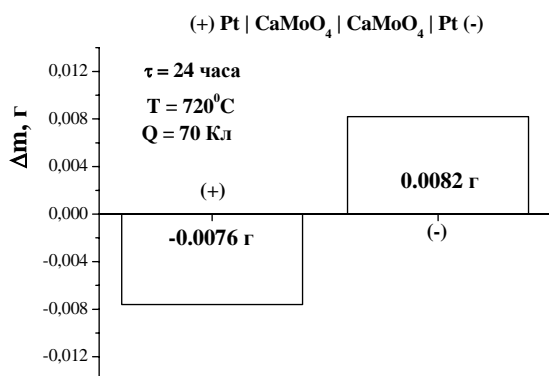


Рис. 15 - Изменение масс брикетов для CaMoO_4

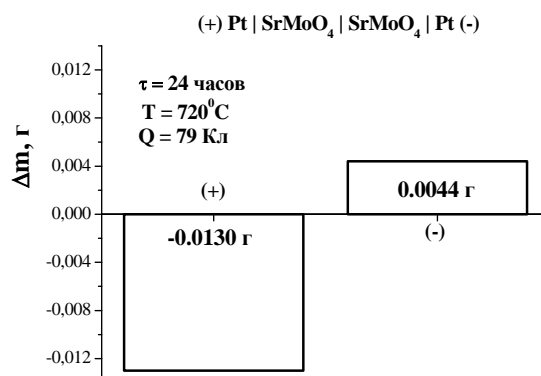


Рис. 16 - Изменение масс брикетов для SrMoO_4

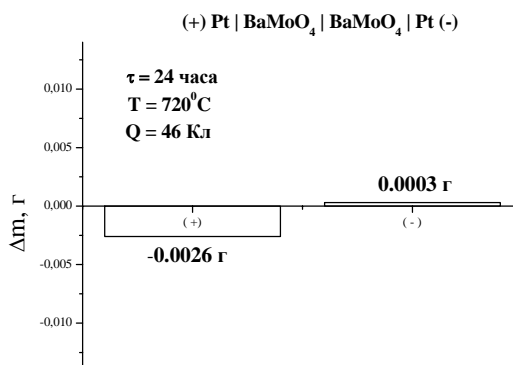
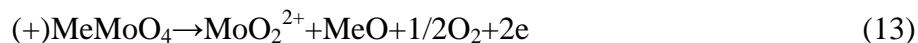


Рис. 17 - Изменение масс брикетов для BaMoO_4

Поскольку ранее отметили, что подвижность Me^{2+} значительно меньше, чем подвижность $\{\text{Mo-O}\}$ -составляющей, полученные результаты указывают на то, что основным носителем заряда являются $\{\text{Mo-O}\}^{z+}$ -комплексы, имеющие положительный заряд. На сегодняшний день одним из вариантов являются ионы молибденила MoO_2^{2+} . Данная гипотеза согласуется с меньшей энергией и большей ионностью связи $\{\text{Mo-O}\}$, по сравнению с характеристиками связей в тетраэдрах $\{\text{WO}_4\}$.

В этом случае электродные реакции можно описать следующими уравнениями



При температуре опытов – 720°C летучесть MoO_3 высока, потому весь выделившийся на (-) электроде MoO_3 сублимирует, и, в результате масса (-) секции практически не меняется. Что касается (+) секции, то РФА не зафиксировал появления CaO на границе с Pt-электродом, вероятно ввиду его малого количества. Однако, визуально мы наблюдали изменение окраски поверхности CaMoO_4 на этой границе от

бледновато-желтой до белой, характерной для CaO, что косвенно подтверждает предложенные природу ионного переноса и механизм электродных реакций.

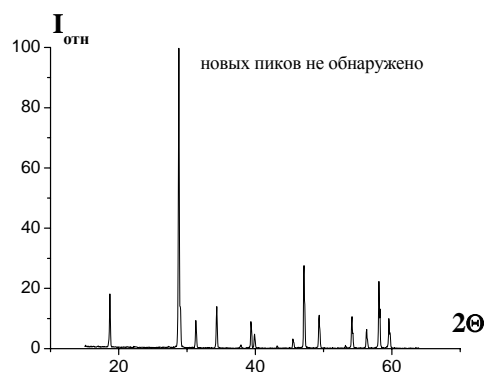


Рис. 18 Рентгенограмма контактной поверхности анодного брикета CaMoO_4 после опыта по Тубандту ($Q = 70$ Кл, $T = 720^\circ\text{C}$)

Результаты изменения масс секций в зависимости от температуры, времени электролиза и количества электричества представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость изменения масс секций в ячейке $(+)\text{CaMoO}_4 \mid \text{CaMoO}_4 (-)$ от температуры и длительности электролиза и от количества электричества, пропущенного через ячейку

			$\text{CaMoO}_4 (-)$	$\text{CaMoO}_4 (+)$
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$Q, \text{Кл}$	$\Delta m, \text{г}$	$\Delta m, \text{г}$
720	24	70	0,0082	-0,0076
720	46	73	0,0068	-0,0054
720	48	90	0,0123	-0,0067

Учитывая, что эксперименты данного типа проведены нами впервые и их результаты следует рассматривать как предварительные, мы провели расчет числа переноса положительных носителей только для CaMoO_4 .

Далее, используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m^{(-)}$ равна массе MoO_3 , перенесенного током из катодной в анодную секцию, рассчитали число переноса ионов MoO_4^{2-} по формуле:

$$t_{\text{MoO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m^{(-)}}{M_{\text{MoO}_3}} \cdot z_{\text{MoO}_4^{2-}} \cdot \frac{F}{Q}, \quad (15)$$

где M_{MoO_3} –молярная масса MoO_3 (в формулу подставляли M_{MoO_3} , а не M_{MoO_4} , поскольку в электродных реакциях (13) и (14) кислород газовой фазы ионизируется на

(-) электроде и выделяется на (+) электроде, и потому не вносит изменения в величину $\Delta m^{(-)}$, $z = 2$, Q – пропущенный заряд, F – число Фарадея.

Расчет по (15) дал значение $t_{\text{MoO}_4^{2-}} \approx 0,17$.

Далее, поскольку для CaMoO_4 величина $\Sigma t_{\text{ион}} = 1$, то сравнение значений $t_{\text{MoO}_4^{2-}}$ и $\Sigma t_{\text{ион}}$ указывает на наличие еще одного ионного носителя, перенос которого не дает вклада в изменение массы. Очевидно, что этим ионным носителем являются ионы кислорода. Тогда из формулы

$$t_{\text{MoO}_4^{2-}} + t_{\text{O}^{2-}} = 1 \quad (16)$$

получаем, что

$$t_{\text{O}^{2-}} > t_{\text{MoO}_4^{2-}} \quad (17)$$

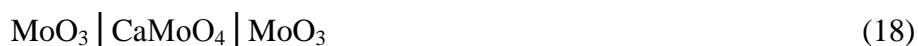
Этот результат не является удивительным, поскольку в ранних работах показано, что миграции MoO_3 в анионной форме способствует высокая подвижность O^{2-} -ионов кислорода.

3.5 Самопроизвольные процессы в системе $\text{MeMoO}_4 | \text{MoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Для изучения самопроизвольных процессов, происходящих на границе $\text{MeMoO}_4 | \text{MoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) были проведены контактные отжики.

Система $\text{CaMoO}_4 | \text{MoO}_3$

Эксперименты в спонтанных условиях были проведены в ячейке:



при температуре 550 и 600⁰С, и времени отжига от 1 до 48 часов.

В результате проведения опытов для системы $\text{CaMoO}_4\text{-MoO}_3$ наблюдается увеличение массы среднего брикета CaMoO_4 во времени и уменьшение массы MoO_3 (см. рис. 19). После эксперимента CaMoO_4 оставался белым, а на контактных сторонах наблюдались блестящие выделения, у MoO_3 после опыта в спонтанных условиях окраска не изменялась, но брикеты становились блестящими. Результаты изменения массы среднего брикета CaMoO_4 от времени приведены на рисунке 20.

Данные РФА представлены на рисунках 21 и 22. На рентгенограмме CaMoO_4 после опыта в спонтанных условиях (10 часов) присутствуют линии MoO_3 . На рентгенограмме MoO_3 новых линий не обнаружено.

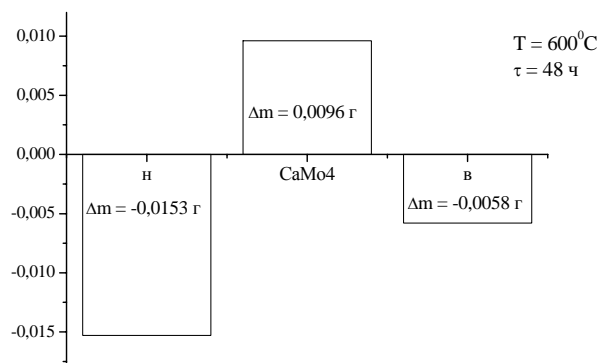


Рис.19 Диаграмма изменения массы брикетов для системы $\text{MoO}_3|\text{CaMoO}_4|\text{MoO}_3$;
 $T = 600^\circ\text{C}$ время отжига 48 часов

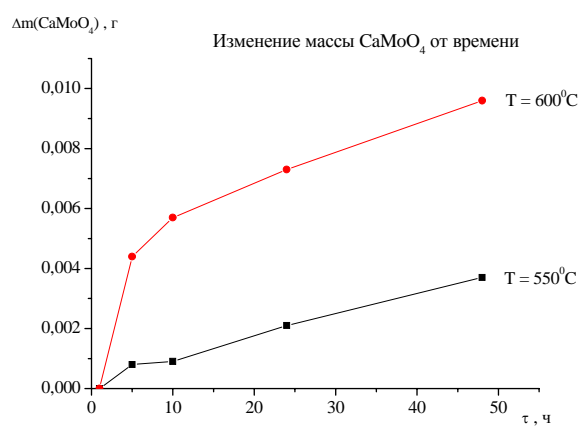


Рис.20 Зависимость прироста массы CaMoO_4 в спонтанных условиях в ячейке
 $\text{MoO}_3|\text{CaMoO}_4|\text{MoO}_3$ от времени.

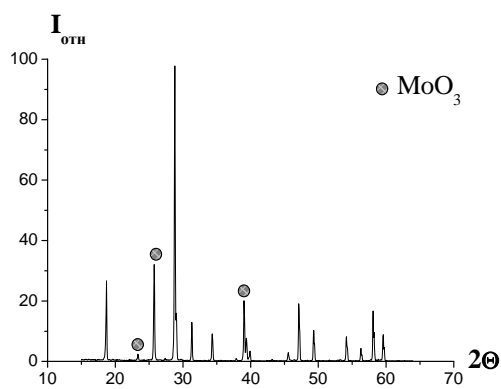


Рис. 21 Рентгенограмма контактной
 поверхности CaMoO_4 после опыта в
 спонтанном режиме (10 часов)

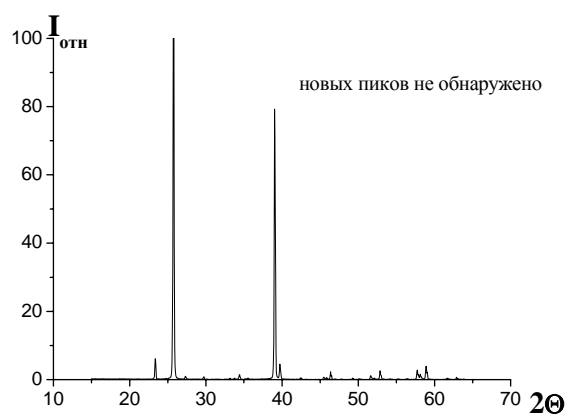


Рис. 22 Рентгенограмма контактной
 поверхности MoO_3 после опыта в
 спонтанном режиме (10 часов)

Далее приведены данные электронной микроскопии поверхности брикетов после экспериментов в спонтанных и токовых режимах приведены на рисунке 23 – 24.

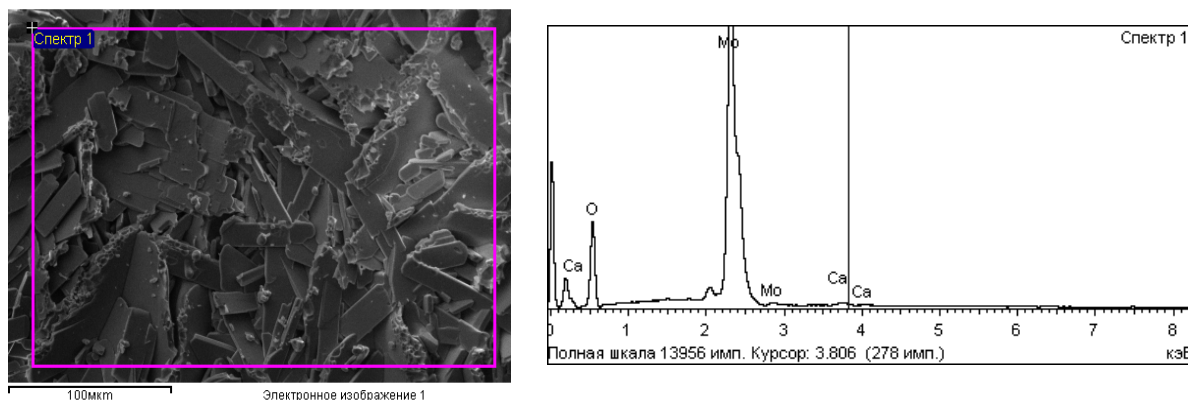


Рис. 23 SEM поверхности MoO_3 и данные химического анализа поверхности после контакта с CaMoO_4 в спонтанных условиях (24 часа)

Таблица 2. Данные химического анализа поверхности MoO_3 после контакта с CaMoO_4 в спонтанных условиях

Элемент	Весовой %	Атомный %
O K	41.42	80.80
Ca K	0.30	0.23
Mo L	58.28	18.96
Итоги	100.00	

Данный рисунок демонстрирует проникновение малого количества Ca, речь о котором шла выше по данным РФА.

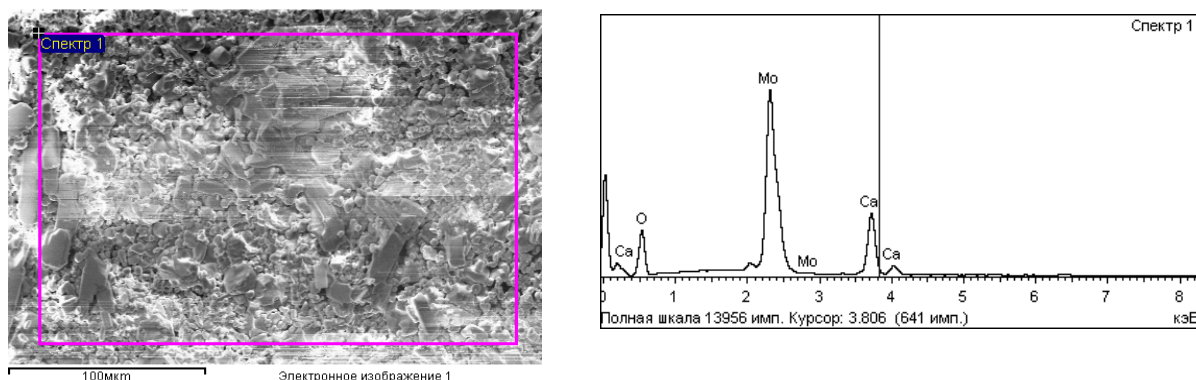


Рис.24 SEM поверхности CaMoO_4 и данные химического анализа поверхности после контакта с MoO_3 в спонтанных условиях (24 часов)

Таблица 3. Данные химического анализа поверхности CaMoO_4 после контакта с MoO_3 в спонтанных условиях

Элемент	Весовой %	Атомный %
О К	41.63	77.05
Са К	11.45	8.46
Мо L	46.92	14.48
Итоги	100.00	

Система $\text{SrMoO}_4 | \text{MoO}_3$

Для системы $\text{SrMoO}_4 | \text{MoO}_3$ наблюдается прибыль массы брикета SrMoO_4 во времени и уменьшение массы брикета MoO_3 (см. рисунок 25). Брикет SrMoO_4 после эксперимента оставались такими же желто-белыми, а на контактных сторонах наблюдались блестящие выделения, в то время как брикет MoO_3 после опыта в спонтанных условиях становился светло-зелёным и блестящим. Результаты изменения массы среднего брикета SrMoO_4 от времени приведены на рисунке 26.

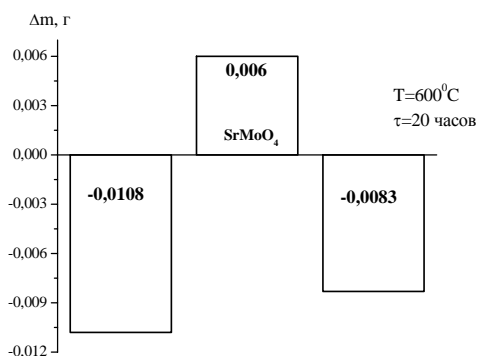


Рис.25 Диаграмма изменения массы брикетов для системы $\text{MoO}_3 | \text{SrMoO}_4 | \text{MoO}_3$

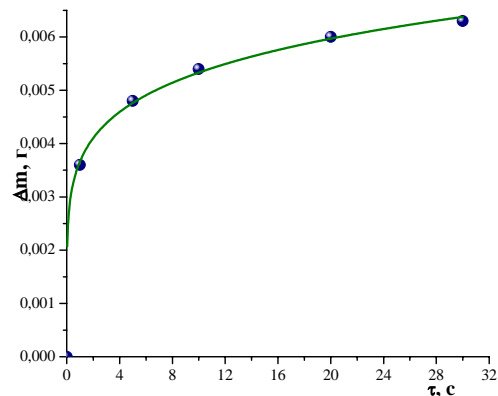


Рис.26 Зависимость прибыли массы SrMoO_4 в спонтанных условиях в ячейке $\text{MoO}_3 | \text{SrMoO}_4 | \text{MoO}_3$ от времени

Система $\text{BaMoO}_4 | \text{MoO}_3$

Для системы $\text{BaMoO}_4 | \text{MoO}_3$ также наблюдается увеличение массы среднего брикета BaMoO_4 во времени и уменьшение массы брикета MoO_3 (см. рис. 27). Брикет BaMoO_4 после эксперимента оставались такими же желто-белыми, а на контактных сторонах наблюдались блестящие выделения, в то время как брикет MoO_3 после опыта

в спонтанных условиях становился светло-зелёным и блестящим. Результаты изменения массы среднего брикета BaMoO_4 от времени на рисунке 28.

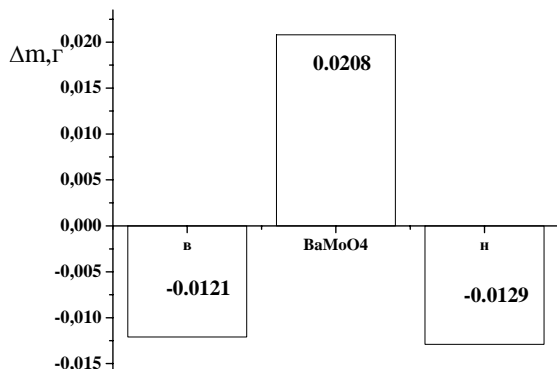


Рис. 27 Диаграмма изменения массы брикетов для системы $\text{MoO}_3|\text{BaMoO}_4|\text{MoO}_3$; $T = 550^\circ\text{C}$ время отжига 20 ч

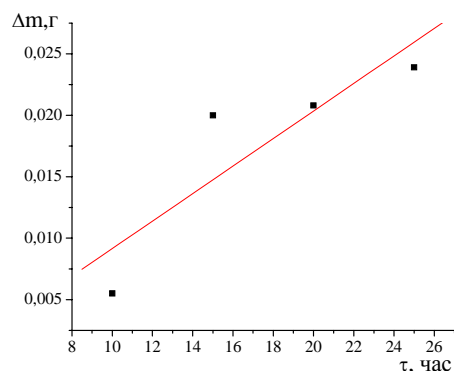


Рис. 28 Зависимость прибыли массы BaMoO_4 для системы $\text{MoO}_3 | \text{BaMoO}_4 | \text{MoO}_3$ от времени, при $T = 550^\circ\text{C}$

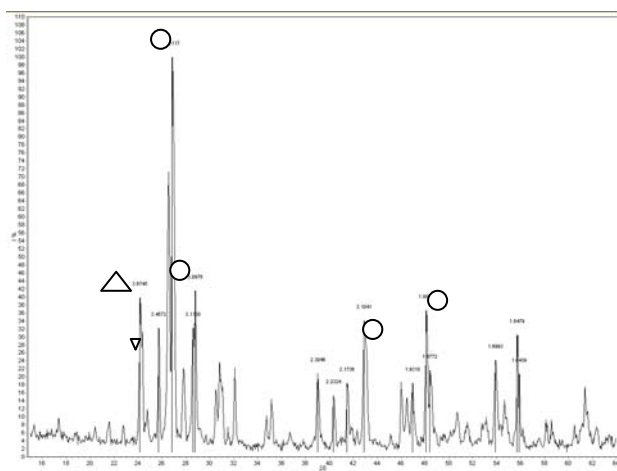


Рис. 29 Рентгенограмма BaMoO_4 после опыта в спонтанном режиме (20 часов)

По данным РФА (рис. 29) на контактной поверхности BaMoO_4 обнаружены линии MoO_3 (треугольники) и фазы молибдата BaMo_2O_7 (круги), а на контактной поверхности MoO_3 были обнаружены пики BaMoO_4 .

Исходя из полученных данных, приходим к заключению, что в результате отжига в симметричной ячейке происходят два параллельных процесса:

(1) Химическое взаимодействие –



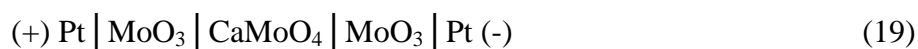
(2) Твердофазное растекание (ТФР) MoO_3 по внутренней поверхности BaMoO_4 .

Причиной ТФР является низкая поверхностная энергия и высокая поверхностная подвижность MoO_3 , что было надежно установлено в более ранних работах Жуковского, Петрова, Гусевой и Неймана.

3.6 Электроповерхностный перенос

Согласно полученным результатам, некоторое количество MoO_3 самопроизвольно проникает на внутреннюю поверхность CaMoO_4 и без пропускания тока.

Основные экспериментальные данные получены для CaMoO_4 с помощью симметричной ячейки (19) при $T = 620^\circ\text{C}$ с напряжением 300В. Через ячейку пропускали заряд (Q) до 27 Кл. О скорости процесса судили по изменению массы брикетов (Δm).



В результате проведения опытов наблюдали увеличение массы среднего брикета CaMoO_4 и уменьшение массы MoO_3 .

Отметим важный момент. Сравнивая изменения массы брикетов MoO_3 для всех опытов, наблюдали, что отсутствует определенная закономерность между полярностью секций и знаком изменения их массы (убыль или прибыль массы).

Таблица 4 Данные по электроповерхностной миграции для системы $\text{CaMoO}_4 \mid \text{MoO}_3$ при $U = 300\text{В}$

№ п/п	Время эксперимента, ч	Прибыль массы CaMoO_4 , г	Режим стабилизации, $U = \text{const}$, В	Q, Кл	T, $^\circ\text{C}$
1.	6	0.0008	300	10	620
2.	17	0,003	300	19	620
3.	18	0,002	300	27	620
4.	19	0,0035	300	25	620
5.	20	0,0016	300	20	620
6.	21	0,0127	300	20	620
7.	24	0,0048	300	15	620

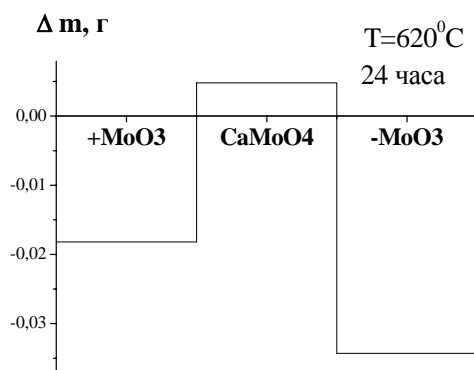
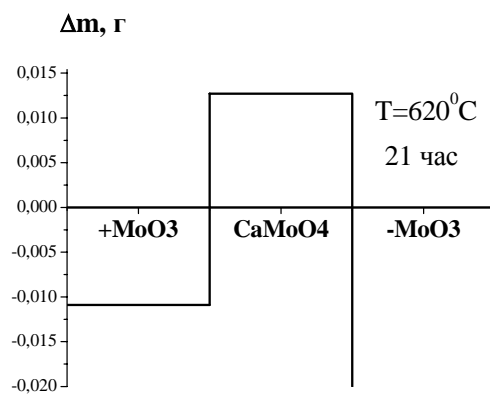
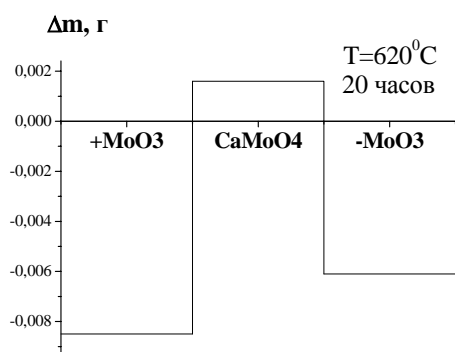
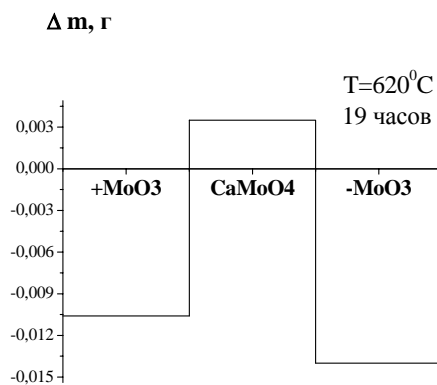
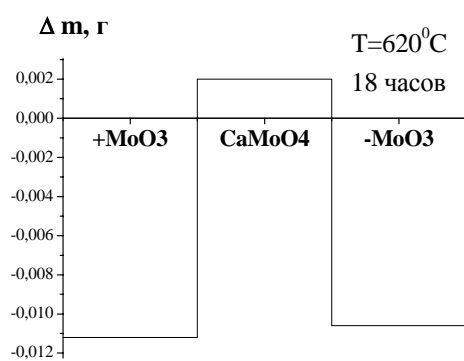
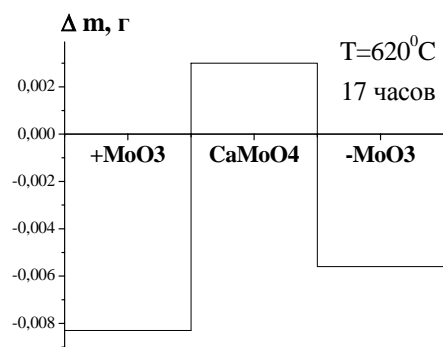
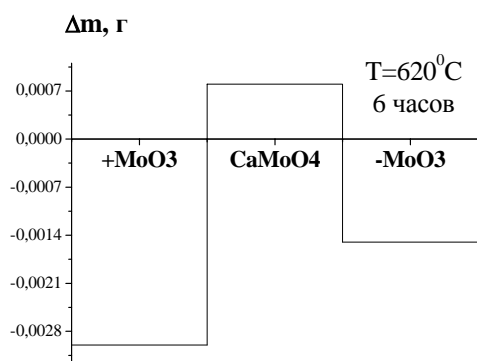


Рис. 30 Диаграмма изменения массы брикетов; $T=620^{\circ}\text{C}$, $U=300\text{В}$

Данные по прибыли массы брикета CaMoO_4 от количества пропущенного электричества через систему представлены на рисунке 31.

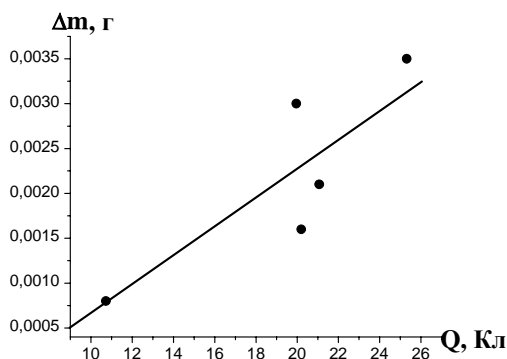


Рис. 31 Общий график зависимости изменения массы брикета CaMoO_4 от количества электричества при $T = 620^\circ\text{C}$

При рассмотрении данных по электроповерхностному переносу для MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), полученным в предыдущих работах [4, 5], где особое внимание уделялось ячейкам



где брикет MeWO_4 превращался в композит $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), а компоненты MeWO_4 проникали на внутреннюю поверхность керамического брикета WO_3 . можно сделать следующие выводы. Во всех случаях наблюдалась схожая качественно и количественно картина: (а) при увеличении прошедшего заряда (Q) масса WO_3 , перенесенного в керамику MeWO_4 возрастает, соответственно масса катодного брикета $\text{WO}_3(-)$ уменьшается; (б) WO_3 в виде отдельной фазы (РФА) заполнял внутреннюю поверхность керамики MeWO_4 ; (в) фронт проникновения WO_3 продвигается в сторону $\text{WO}_3(+)$ электрода (при $Q = 100$ Кл глубина проникновения составила 200...300 мкм), масса анодного брикета практически не меняется. В результате брикет MeWO_4 превращался в двухфазный композит, состоящий из MeWO_4 и WO_3 .

Сравнивая, исследуемые в данной работе системы с вольфраматными MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) можно заключить, что в MeMoO_4 электроповерхностная миграция компонентов системы идет по совершенно иному механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По экспериментальным данным, полученным в рамках данного проекта по теме «Влияние природы и транспортных свойств компонентов на электроповерхностный перенос через эвтектические интерфейсы $\text{Me}\text{ЭO}_4|\text{ЭO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)» можно сделать следующие заключения:

- Определена зависимость летучести компонентов исследуемой системы от температуры. Показано, что MeMoO_4 сохраняет свою массу постоянной при температуре 700°C , а MoO_3 начинает заметно сублимировать при температуре 650°C .

- Получены зависимости проводимости компонентов исследуемых систем от температуры и парциального давления кислорода. Из полученных температурных зависимостей можно сделать вывод, что данные соединения обладают низкой проводимостью. На основании данных по зависимости проводимости CaMoO_4 от парциального давления кислорода доказан смешанный характер проводимости CaMoO_4 , он является проводником “n” – типа, в отличие от BaMoO_4 и SrMoO_4 , которые можно отнести к проводникам “p” – типа.

- Впервые проведены эксперименты по электролизу методом Тубандта для молибдатов щелочноземельных металлов ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Установлено, что в MeMoO_4 в перенос заряда и массы заметный вклад вносят положительно заряженные частицы.

- Показано, что в спонтанном режиме происходит втягивание MoO_3 на внутреннюю поверхность керамического брикета MeMoO_4 . Масса брикета MeMoO_4 закономерно увеличивается во времени, одновременно происходит уменьшение массы брикетов MoO_3 за счет переноса в брикет MeMoO_4 и сублимации части MoO_3 . Методом РФА показано присутствие MoO_3 на внутренней поверхности MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

- По данным опытов контактных отжигов BaMoO_4 в симметричной ячейке пришли к выводу, что ячейке происходят два параллельных процесса: химическое взаимодействие и твердофазное растекание (ТФР) MoO_3 по внутренней поверхности BaMoO_4 . По данным РФА на контактной поверхности BaMoO_4 обнаружены линии MoO_3 и фазы молибдата BaMo_2O_7 , а на контактной поверхности MoO_3 были обнаружены пики BaMoO_4 .

- При наложении электрического поля происходит втягивание MoO_3 на внутреннюю поверхность керамического брикета CaMoO_4 . Установлено, что в отличие от аналогичных опытов с «вольфраматными» ячейками, уменьшение массы анодного брикета MoO_3 , в данном случае всегда больше чем катодного брикета, что указывает на возможный перенос MoO_3 в форме положительно заряженного (MoO_x^{z+}) комплекса, например типа $(\text{MoO}_2)^{2+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smolik G. R., Petti, D. A., Schuetz S. T. Oxidation, volatilization and redistribution of molybdenum from TZM-alloy in air / Idaho national engineering and environmental laboratory. – 2000.
2. Нейман А.Я. Явления переноса в сложных оксидах на основе молибдена (VI) и вольфрама (VI) : дисс. канд. хим. наук. – Свердловск, 1975. – 70 с.
3. Петров А. Н. Исследование кинетики механизма синтеза молибдатов кальция и стронция в твердых фазах. дисс. канд. хим. наук. – Свердловск, 1970.– 95 с.
4. .. Нейман А.Я. // Ж.физической химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2119
5. Нейман А. Я., Пестерева Н. Н., Ципис Е.В. Поверхностная диффузия, миграция и сопряженные процессы на гетерофазных границах $\text{MeWO}_4/\text{WO}_3$ (Me=Ca, Sr, Ba) // Электрохимия. - 2007. - Т. 43. № 6. - С. 704.
6. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. Ин-т химии силикатов им. И.В.Гребенщикова. Л.: Наука. 1988. 348 с.